

## Flüssigwaschmittel mit Polyamid Flüssigwaschmittel mit Polyamid

**Patent number:** DE10016424      **Also published as:**  
**Publication date:** 2001-10-18       WO0174986 (A1)  
**Inventor:** RIEBE HANS-JUERGEN [DE]; LEGEL DIETER [DE];  
HOFMANN RAINER [DE]  
**Applicant:** HENKEL KGAA [DE]  
**Classification:**  
- **international:** C11D17/08; C11D3/37; C09D11/00; C09D5/04;  
C09D177/12; C11D1/86; C11D3/395  
- **european:** C11D3/37B8; C11D17/00A; C11D17/00B6  
**Application number:** DE20001016424 20000401  
**Priority number(s):** DE20001016424 20000401

### Abstract of DE10016424

The use of polyamides, which are activated by structural activators, leads to an improvement of the rheological properties or, in addition, to an improved prevention of sedimentation of suspended particles in liquid washing and cleaning agents and other fluidic to highly viscous media such as cosmetics, adhesives, paints, varnishes, enamels, waxes, varnish removers, oil drilling fluids, lubricants, inks, polyester resins, epoxy resins, and sealants. To this end, the invention relates to activated polyamides and to a method for the production thereof. The invention particularly relates to liquid washing and cleaning agents containing such activated polyamides and to a method for producing said agents.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 100 16 424 A 1

(21) Aktenzeichen: 100 16 424.2  
(22) Anmeldetag: 1. 4. 2000  
(43) Offenlegungstag: 18. 10. 2001

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 17/08**

C 11 D 3/37  
C 09 D 11/00  
C 09 D 5/04  
C 09 D 177/12  
C 11 D 1/86  
C 11 D 3/395

(71) Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:  
Riebe, Hans-Jürgen, Dr., 42697 Solingen, DE; Legel,  
Dieter, Dr., 42719 Solingen, DE; Hofmann, Rainer,  
Dr., 40764 Langenfeld, DE

(56) Entgegenhaltungen:  
DE 199 27 652 A1  
US 47 78 843 A  
EP 05 28 363 A2  
WO 98 00 518

Handbook of Rheology, Rheox International Inc.,  
S. 28-34 [online].[rech. am 28.02.01] Im Internet:  
<URL:<http://www.rheox.com/html/rheology.handbook/rheology.handbook.toc.html>>.;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(51) Flüssigwaschmittel mit Polyamid

(52) Durch die Verwendung von Polyamiden, die durch Strukturaktivatoren aktiviert sind, wird eine Verbesserung der rheologischen Eigenschaften oder auch eine verbesserte Verhinderung des Absetzens suspendierter Teilchen in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln und anderen fluiden bis hochviskosen Medien wie Kosmetika, Klebstoffen, Farben, Lacken, Email, Wachsen, Lackentfernern, Ölbohrfluiden, Fetten, Tinten, Polyesterharzen, Epoxidharzen, Dichtstoffen erreicht. Es werden aktivierte Polyamide sowie ein Verfahren zu deren Herstellung beschrieben. Insbesondere werden flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die solche aktivierte Polyamide enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung besagter Mittel beschrieben.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung aktivierter Polyamidderivate als rheologisches Additiv, die Bereitstellung aktivierter Polyamidderivate sowie ein Verfahren zur Herstellung aktivierter Polyamide mittels Strukturaktivatoren.

5 Darüber hinaus betrifft die Erfindung flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die aktivierte Polyamide enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Mittel.

[0002] Die Rheologie flüssiger Systeme ist für viele Bereiche der Technik von großer Bedeutung. Um das Viskositätsverhalten fluider Komponenten, wie z. B. Gele und Pasten, auf die jeweiligen anwendungsspezifischen Erfordernisse einzustellen, können rheologische Additive, insbesondere Thixotropiermittel in vorhandene flüssige Systeme eingearbeitet werden. Bekannte Vertreter dieser Additive sind Schichtsilikate und Rizinusölderivate, die mittels bestimmter Verfahren aktiviert und somit als Thixotropiermittel brauchbar gemacht werden. Die wichtigsten rheologischen Verhaltensweisen viskoser Materialien sind pseudoplastisches, thixotropes, dilatantes und Newtonsches Fließen. Sie ergeben sich aus der unterschiedlichen Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit. Beim pseudoplastischen Fließen nimmt die Viskosität mit Erhöhung der Schergeschwindigkeit ab. Beim thixotropen Fließen ist dies ebenfalls der Fall, hier nimmt bei anschließender Abnahme der Schergeschwindigkeit die Viskosität zwar wieder zu, dieser Vorgang ist jedoch zeitabhängig und erreicht unter Umständen erst viel später wieder die Werte, die den gleichen Schergeschwindigkeiten vor dem Scheren entsprachen. Dilatantes Fließen bezeichnet die Zunahme der Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit, während beim Newtonschen Fließen die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit konstant bleibt. Besonders pseudoplastisches bzw. thixotropes Fließen ist bei viskosen Materialien häufig gewünscht, da diese bei Lagerung und Transport, wo niedrige bis geringe Scherkräfte wirken, höherviskos sind und bei Gebrauch oder Verarbeitung, wo höhere Scherkräfte wirken, weniger viskos und somit gut schüttfähig und verarbeitbar sind.

10 [0003] Der Einsatz unterschiedlicher Verdickungssysteme zum Aufbau strukturierter und thixotroper Flüssigmatrikes ist in verschiedenen Patenmeldungen beschrieben.

[0004] Die WO 99/00483 beschreibt den Einsatz von Rizinusölderivaten in nichtwässrigen Flüssigwaschmitteln. Die 25 Derivate werden durch eine hohe Scherbelastung aktiviert und sind in aktiverter Form in der Lage eine strukturierte Gelphase aufzubauen, die wiederum Grundlage für eine stabile Dispersion von Tensiden und eingearbeiteten Feststoffen ist.

[0005] Die WO 98/00518 beschreibt nichtwässrige Flüssigwaschmittel, die neben Polycarboxylaten und Polyvinylpyrrolidon auch Polyamid-Harze als Verdickungssystem enthalten können. Es lassen sich damit stabile feststoffhaltige Waschmittelsuspensionen herstellen.

30 [0006] Der Einsatz von Polyamiden und Polyamid-Derivaten als rheologische Additive ist ebenfalls beschrieben.

[0007] Die europäische Patentanmeldung EP 582 363 A2 offenbart Polyamidester, die als rheologische Additive in Farb- und Lackanstrichstoffen verwendet werden. Die Additive verhindern das Absinken von Farbstoffpigmenten und verbessern die rheologischen Eigenschaften der Anstrichdispersionen. Ohne Aktivatoren zeigten die nicht aktivierte Polyamidderivate hingegen verschlechterte rheologische Wirkung, niedrigere Viskosität und verringerte Kontrolle des 35 Absinkens dispergierter teilchenförmiger Inhaltsstoffe, zudem eine unerwünscht hohe Konsistenz, die sich negativ auf die ursprünglich gewünschten rheologischen Eigenschaften bei nachfolgender Scherung (z. B. Gießen) auswirkt.

[0008] Eine Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, aktivierte Polyamidderivate als rheologische Additive zur Verfügung zu stellen, die in flüssigen, fluiden oder hochviskosen Medien verbesserte rheologische Eigenschaften, gewünschtes pseudoplastisches oder thixotropes Fließen bzw. verringerte Neigung zum Absinken der in der gelförmigen 40 Phase dispergierten Feststoffpartikel hervorrufen.

[0009] Eine zusätzliche Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Aktivierung solcher Polyamidderivate zu entwickeln.

[0010] Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines aktivierte Polyamidderivat enthaltenden flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels, das verbesserte rheologische Eigenschaften, gewünschtes pseudoplastisches oder thixotropes Fließen und eine gute physikalische Lagerstabilität von in Waschmittelformulierungen üblichen Feststoffen wie Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Enzymen, optischen Aufhellern, anorganischen und organischen Buildern, etc. zeigt.

[0011] Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels zu entwickeln.

50 [0012] Es wurde gefunden, daß durch Aktivierung von Polyamidderivaten mit Strukturaktivatoren, rheologische Additive entstehen, die durch ihren Einsatz in den unterschiedlichsten Medien zum Aufbau thixotroper oder pseudoplastischer fluider Systeme führen, die bei zunehmender Scherung eine Viskositätsabnahme zeigen.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von Polyamidderivaten, die durch mindestens einen Strukturaktivator aktiviert sind, als rheologisches Additiv in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittern und anderen fluiden bis hochviskosen Medien, wie Kosmetika, Klebstoffen Email, Wachsen, Lackentfernern, Ölbohrfluiden, Fetten, Tinten.

[0014] Gegenstand der Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ist die Verwendung von Polyamidderivaten, die durch mindestens einen Strukturaktivator, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten, aktiviert sind, als rheologisches Additiv in flüssigen bis hochviskosen Polyesterharzen, Epoxidharzen, Dichtstoffen, Farben und Lacken.

[0015] Als Polyamidderivate können alle natürlichen und künstlichen Polyamide eingesetzt werden, insbesondere Polyamidesterverbindungen, wie sie in der EP 528 363 offenbart werden und auf die in dieser Anmeldung explizit Bezug genommen wird.

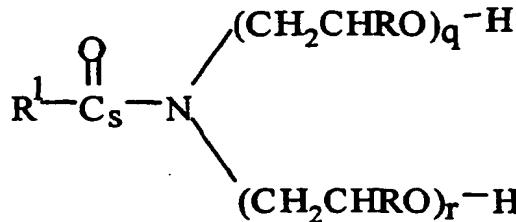
60 [0016] Die bevorzugten Polyamidesterverbindungen gehen aus dem Reaktionsprodukt von Polycarbonsäuren, einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff, einer alkoxylierten Verbindung mit aktivem Wasserstoff und einer Monocarbon-säure hervor.

[0017] Die Polycarbonsäuren tragen zwischen 5 und 36 Kohlenstoffatome pro Carbonsäuregruppe. Bevorzugt sind sol-

che Polycarbonsäuren bei denen die Anzahl der Carbonsäuregruppen zwei ist. Herstellungsbedingt werden jedoch häufig Mischungen eingesetzt, die auch Substanzen mit nur einer Carbonsäuregruppe und/oder drei und mehr Carbonsäuregruppen umfassen. Besonders bevorzugt sind solche Polycarbonsäuren, die dimere und oligomere Einheiten natürlicher Fett-säuren bilden.

[0018] Verbindungen mit aktivem Wasserstoff folgen der allgemeinen Formel:  $X_m\text{-R-Y}_n$ , worin R eine Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, die auch nicht-reaktive Gruppen wie Ether, Alkoxy oder Halogen enthalten können, repräsentiert. X und Y sind unabhängig voneinander und können primäre und sekundäre Amino-, sowie Hydroxylgruppen sein. Die Variablen m und n sind mindestens 1 und die Summe (m + n) ist mindestens 2.

[0019] Die alkoxylierte Verbindung mit aktivem Wasserstoff ist ein Polyethersegment mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen. Die alkoxylierte Verbindung mit aktivem Wasserstoff muß eine aktive Amino- oder Hydroxygruppe an jedem Ende der Polyetherkette besitzen, und/oder ein Ende der Polyetherkette ist an ein Molekülfragment geknüpft mit mindestens einer zusätzlichen Amino- oder Hydroxygruppe und/oder eine damit verknüpfte Polyetherkette. Diese Definition umfaßt somit nicht nur Polyalkylenglycole, Polyalkylenolide oder Polyoxyethylene mit endständigen Aminogruppen, sondern auch Verbindungen der nachstehenden Formel:



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

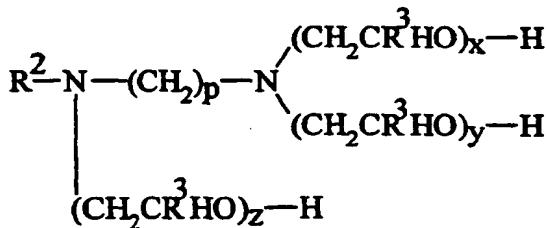
R<sup>1</sup>: lineare oder verzweigte Alkylkette mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen

R: H, Methyl oder Ethyl

q, r: mindestens 1 und die Summe (q + r) ist von 2 bis 50.

s: 0 oder 1

[0020] Es können auch alkoxylierte Substanzen mit 3 und mehr aktiven Wasserstoffatomen enthalten sein. Ein Beispiel dafür wird durch nachfolgende Formel repräsentiert:



R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup>: unabhängig voneinander lineare oder verzweigte Alkylkette mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen

p: 1 bis 20

x, y, z: unabhängig voneinander 0 oder größer 0, wobei die Summe von x + y + z von 1 bis 50 reicht.

[0021] Die Monocarbonsäure wird benutzt, um die Reaktion aus den Polycarbonsäuren mit den aktiven Wasserstoff-tragenden Substanzen (alkoxylierte und nicht alkoxylierte) zu beenden. Die Monocarbonsäuren besitzen zwischen 2 und 22 Kohlenstoffatome und können sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein. Sie können außerdem weitere funktionelle Gruppen wie beispielsweise tert.-Amino, Alkoxy, Halo, Keto, etc. tragen. Bevorzugt sind jedoch solche Monocarbonsäuren, die Hydroxylgruppen tragen und/oder ungesättigt sind.

[0022] Hergestellt werden die Polyamidester mittels bekannter Techniken, wie sie auch in der EP 528 363 A2 beschrieben werden. Beispielsweise können die einzelnen Komponenten in ein Reaktionsgefäß, welches mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer, einem Kühler und einem Stickstoffeinlaß versehen ist, zur Reaktion gebracht werden. Das Reaktionsgefäß kann erwärmt werden, wobei die Reaktionsmischung unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt werden kann. Das Ende der Reaktion wird anhand der Säurezahl (vorzugsweise kleiner als 20) bestimmt. Der Polyamidester wird abgekühlt und gegebenenfalls zermahlen. Vorzugsweise einsetzbar sind die beispielsweise von Rheox kommerziell erhältlichen Polyamidderivate Thixatrol TSR, Thixatrol SR 100, Thixafrol SR und insbesondere Thixafrol Plus.

[0023] Die zur Verhinderung des Absetzens dispergierter Feststoffe und zur Viskositätsregulierung geeigneten Polyamidderivate sind je nach Polarität des fluiden Systems auszuwählen.

[0024] Strukturaktivatoren bewirken im allgemeinen eine verbesserte Gelbildung der Polyamidderivate. In vielen Fällen ist solch ein chemischer Aktivator hilfreich, um eine strukturierte Flüssigmatrix aufzubauen in die Feststoffpartikel dispergiert werden können. Als Strukturaktivatoren eignen sich vor allem bei 25°C flüssige Aromaten und aliphatische Alkohole wie Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, Butan-2-ol, Isobutanol, Isoamylalkohol, Cyclohexanol, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, Butoxy-propoxy-propanol (BPP), 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether sowie deren Mischungen. Bevorzugte Strukturaktivatoren sind flüssige Carbonsäure- und Kohlensäurederivate, bei denen das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff pro Strukturaktivatormolekül im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt von 3 : 2

bis 2 : 5 und insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 2 liegt. Besonders bevorzugte flüssige Carbonsäurederivate sind die Carbonsäureester und -anhydride, insbesondere ein- oder mehrfach acetylierte Verbindungen, wie beispielsweise Triethylacetyl-citrat, Triethylcitrat, Ethylenglycoldiacetat und Glycerintriacetat. Besonders bevorzugte flüssige Kohlensäurederivate sind die linearen und insbesondere cyclischen Kohlensäureester, wie beispielsweise das Propylencarbonat und das Glycerincarbonat.

[0025] Die Strukturaktivatoren können selbstverständlich auch in beliebigen Mischungen mit sich selbst oder weiteren organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ketone, Aldehyde, Ether, Polyether, Nitrile, Aliphaten, Halogenkohlenwasserstoffe, Amine, Carbonsäuren und Tenside eingesetzt werden.

[0026] Die Strukturaktivatoren werden in Mengen eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis von Strukturaktivatoren zu Polyamidderivat von 500 : 1 bis 1 : 500, bevorzugt von 50 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10, beträgt.

[0027] Ein bevorzugtes Einsatzgebiet der aktivierten Polyamidderivate sind flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere solche Mittel, die nichtwäßrig sind. Unter dem Begriff "nichtwäßrig" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel zu verstehen, die nur geringe Mengen an freiem, also nicht als Kristallwasser oder in sonstiger Weise gebundenem, Wasser enthalten. Da selbst nichtwäßrige Lösungsmittel und Rohstoffe (insbesondere solche technischer Qualitäten) gewisse Wassergehalte aufweisen, sind vollkommen wasserfreie Mittel im industriellen Maßstab nur mit großem Aufwand und hohen Kosten herstellbar. In den "nichtwäßrigen" Mitteln der vorliegenden Erfindung können somit geringe Mengen an freiem Wasser enthalten sein, die unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel, liegen.

[0028] Diese Mittel können vorzugsweise Feststoffe enthalten, die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden, wie Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, optische Aufheller, UV-Absorber, anorganische und organische Builder, etc., die durch den Einsatz von aktivierten Polyamidderivaten vorteilhafterweise physikalisch stabilisiert werden. Die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel werden weiter unten näher erläutert.

[0029] Gegenstand der Erfindung sind in einer weiteren Ausführungsform Polyamidderivate, die durch mindestens einen Strukturaktivator, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten, aktiviert sind, wobei das Gewichtsverhältnis von Strukturaktivatoren zu Polyamidderivat vorteilhaft wechselt von 500 : 1 bis 1 : 500, bevorzugt von 50 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10, beträgt. Die Polyamidderivate und Strukturaktivatoren sowie deren jeweils bevorzugte Ausführungsformen sind oben beschrieben.

[0030] Gegenstand der Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ist ein Verfahren zur Herstellung von aktivierten Polyamidderivaten, wobei die Strukturaktivatoren ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten sind und wobei die gegebenenfalls in einem von den Strukturaktivatoren verschiedenen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Tensiden dispergierten Polyamidderivate mit den Strukturaktivatoren unter Scherung, vorzugsweise in einem hochdispergierenden Gerät mit starker Scherwirkung, vermischt werden.

[0031] Die erfundungsgemäßen und erfundungsgemäß verwendeten Polyamidderivate werden mit den ebenfalls dort beschriebenen Strukturaktivatoren, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Tenside und/oder Lösungsmittel, die von den Strukturaktivatoren verschieden sind, gemischt. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um flüssige Tenside. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden nichtionische Tenside, sowie gegebenenfalls sonstige Lösungsmittel, die keine Strukturaktivatoren sind, anionische Tenside, kationische Tenside, Amphotenside und/oder weitere Waschmittelbestandteile eingesetzt.

[0032] Als mögliche nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte und/oder propoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder 1 bis 10 Mol Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind  $C_x-C_{16}$ -Alkoholalkoxylate, vorteilhafterweise ethoxylierte und/oder propoxylierte  $C_{10}-C_{15}$ -Alkoholalkoxylate, insbesondere  $C_{12}-C_{14}$ -Alkoholalkoxylate, mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 2 und 10, vorzugsweise zwischen 3 und 8, und/oder einem Propoxylierungsgrad zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5. Der Alkoholrest kann vorzugsweise linear oder besonders bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate und -propoxylate weisen eine eingegrenzte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates/propoxylates, NRE/NRP). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0033] Weiterhin geeignet sind alkoxylierte Amine, vorteilhafterweise ethoxylierte und/oder propoxylierte, insbesondere primäre und sekundäre Amine mit vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen pro Alkylkette und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder 1 bis 10 Mol Propylenoxid (PO) pro Mol Amin.

[0034] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $R^4O(G)_x$ , z. B. als Compounds, besonders mit anionischen Tensiden, eingesetzt werden, in der  $R^4$  einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise

für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0035] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0036] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

[0037] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

[0038] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/23768. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

[0039] Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO-A-95/19955 beschrieben werden.

[0040] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der folgenden Formel,

$R^5$

|

$R^6\text{-CO-N-[Z]}$

in der  $R^6\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^5$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0041] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der folgenden Formel,

$R^8\text{-O-R}^9$

|

$R^7\text{-CO-N-[Z}^1]$

in der  $R^7$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^8$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^9$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkyrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z<sup>1</sup>] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0042] [Z<sup>1</sup>] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0043] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0044] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 5 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0045] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0046] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0047] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsäure mit verringt zugzwisc 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(cn)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0048] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0049] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0050] Eine weitere Klasse von Aniontensiden ist die durch Umsetzung von Fettalkoholethoxylaten mit Natriumchloracetat in Gegenwart basischer Katalysatoren zugängliche Klasse der Ethercarbonsäuren sowie deren Salze. Sie haben die allgemeine Formel: R<sup>10</sup>O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH mit R<sup>10</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> und p = 0,1 bis 20. Ethercarbonsäuren sind wascherhärteunempfindlich und weisen ausgezeichnete Tensideigenschaften auf. Herstellung und Anwendung sind beispielweise in Seifen, Öle, Fette, Wachse 101, 37 (1975); 115, 235 (1989) und Tenside Deterg. 25, 308 (1988) beschrieben.

[0051] Kationaktive Tenside enthalten den die Oberflächenaktivität bedingenden hochmolekularen hydrophobe Rest bei Dissoziation in wässriger Lösung im Kation. Wichtigste Vertreter der Kationtenside sind die quartären Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel: (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>)X<sup>-</sup>. Dabei steht R<sub>1</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alk(en)yl, R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für C<sub>n</sub>H<sub>2n+1-p-x</sub>{Y<sup>1</sup>(CO)R<sup>5</sup>}<sub>p</sub>{Y<sup>2</sup>H}<sub>x</sub>, wobei n für ganze Zahlen ohne 0 steht und p und x für ganze Zahlen oder 0 stehen. Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> stehen unabhängig voneinander für O, N oder NH. R<sup>5</sup> bezeichnet eine C<sub>3</sub>-C<sub>23</sub>-Alk(en)ylkette. X ist ein Gegenion, das bevorzugt aus der Gruppe der Halogenide, Alkylsulfate und Alkylcarbonate ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind Kationtenside, bei denen die Stickstoff-Gruppe mit zwei langen Acyl- und zwei kurzen Alk(en)yl-Resten substituiert ist.

[0052] Amphotere oder ampholytische Tenside weisen mehrere funktionelle Gruppen auf, die in wässriger Lösung ionisieren können und dabei – je nach Bedingungen des Mediums – den Verbindungen anionischen oder kationischen Charakter verleihen (vgl. DIN 53900, Juli 1972). In der Nähe des isoelektrischen Punktes (um pH 4) bilden die Amphotentenside innere Salze, wodurch sie in Wasser schwer- oder unlöslich werden. Amphotenside werden in Ampholyte und Betaine unterteilt, wobei letztere in Lösung als Zwitterionen vorliegen. Ampholyte sind amphotere Elektrolyte, d. h. Verbindungen, die sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen besitzen und sich also je nach Bedingung sauer oder basisch verhalten. Als Betaine bezeichnet man Verbindungen mit der Atomgruppierung R<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, die typische Eigenschaften von Zwitterionen zeigen.

[0053] Die Mengen an Tensiden betragen bis 99 Gew.-%, vorzugsweise bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 98 Gew.-% und insbesondere von 30 Gew.-% bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Mischung.

[0054] Zu den sonstigen organischen Lösungsmitteln, die keine Strukturaktivatoren und keine flüssigen Tenside sind, zählen beispielsweise Lösungsmittel wie Ketone, Aldehyde, Ether, Polyether, Nitrile, Aliphaten, Halogenkohlenwasserstoffe, Amine, Carbonsäuren sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0055] Die Mengen an sonstigen Lösungsmitteln, die keine Strukturaktivatoren und keine flüssigen Tenside sind, betragen bis 90 Gew.-%, vorzugsweise bis 50 Gew.-% und insbesondere bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Mischung.

[0056] Die Mischung von Polyamidderivat, Strukturaktivator, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten, und gegebenenfalls Tensid und/oder sonstige Lösungsmittel erfolgt unter Scherung, vorzugsweise in einem hochdispergierenden Gerät mit starker Scherwirkung (20 min bei 4000 bis 15000 U/min). Das Gemisch wird hierbei beispielsweise durch mindestens eine, sich schnell drehende, mit Löchern ver-

5  
sehene Dispergierscheibe geleitet, wodurch eine feine Dispersion der Polyamidderivate im Strukturaktivator bzw. gegebenenfalls im Strukturaktivator-Tensid- und/oder Lösungsmittel-Gemisch entsteht. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten der Mischung in einem Rührbehälter vermischt, und die Mischung wird mit einem oder mehreren Zahnschneibenrührern, sogenannten Dissolverscheiben, oder mit einem oder mehreren Rotor-Stator-Rührern (z. B. Ultra-Turrax<sup>®</sup>) stark gescherzt und/oder in einer Dispergiermaschine (z. B. einem Cavitron) oder einer Kugelmühle stark gescherzt.

[0057] Nach Beendigung der Aktivierung mittels des Strukturaktivators unter Dispersion und Scherung erhält man die sogenannte Stammpaste, das aktivierte und gegebenenfalls in einem Tensid und/oder sonstigem Lösungsmittel vorliegende Polyamidderivat, das je nach Medium, in dem es als rheologisches Additiv bzw. Strukturgeber oder zur Verhinderung des Absinkens von weiteren dispergierten Substanzen verwendet werden soll, weiteren Verfahrensschritten zugeführt werden kann.

[0058] Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend aktiviertes Polyamidderivat, insbesondere solche Polyamidderivate, die erfindungsgemäß aktiviert wurden.

[0059] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält als wesentlichen Bestandteil aktivierte(s) Polyamidderivat(e) bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis weniger als 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

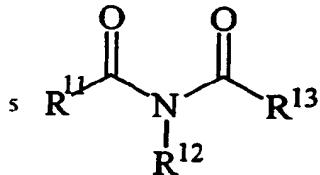
[0060] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel ist in einer bevorzugten Ausführungsform nichtwäßrig. Weiter bevorzugte Mittel können organische Lösungsmittel, die keine Strukturaktivatoren sind, und waschaktive Substanzen enthalten.

[0061] Die organischen Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, umfassen die Strukturaktivatoren, wie sie oben beschrieben wurden, und ebenso Ether und Polyether. Sie können in Mengen bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 70 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt werden.

[0062] Als waschaktive Substanzen können anionische Tenside, kationische Tenside, Amphotenside und/oder nichtionische Tenside, wie sie weiter oben beschrieben sind, sowie deren Mischungen, eingesetzt werden. Die Mengen an Tensid, bezogen auf das gesamte Mittel betragen von 0,1 Gew.-% bis 98 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 85 Gew.-% und insbesondere von 15 Gew.-% bis 80 Gew.-%.

[0063] Gegebenenfalls nichtwäßrige Mittel können vorzugsweise Bleichmittel enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde Persaure Salze oder Persäuren, wie Persulfate beziehungsweise Perschwefelsäure. Brauchbar ist auch das Harnstoffperoxyhydrat Percarbamid, das durch die Formel H<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beschrieben werden kann. Insbesondere beim Einsatz der Mittel für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten, obwohl deren Einsatz prinzipiell auch bei Mitteln für die Textilwäsche möglich ist. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxsäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoësäure und Magnesium-monoperphthalat, die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxsäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure (Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP),  $\omega$ -Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden. Die Menge an Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt üblicherweise zwischen 0,5 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0064] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel in bevorzugten Ausführungsformen Bleichmittelaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylen-diamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetyl-glykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäure-anhydride, insbesondere Phthalsäure-anhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Triethylacetyl-citrat (TEAC), Ethylenglycoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetylierter Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyl-lactose sowie acetylierte, gegebenenfalls N-alkylierte Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcapro-lactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Eine weitere Klasse bevorzugter flüssiger Bleichaktivatoren sind die flüssigen Imid-Bleichaktivatoren der nachstehenden Formel,



10 wobei  $\text{R}^{11} = \text{C}_7\text{-C}_{13}$  linear oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkyl, vorzugsweise  $\text{R}^1 = \text{C}_7\text{-C}_9$  lineares Alkyl;  $\text{R}^{12} = \text{C}_1\text{-C}_2$  Alkyl, vorzugsweise Methyl und  $\text{R}^{13} = \text{C}_1\text{-C}_2$  Alkyl, vorzugsweise Methyl.

[0065] Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

15 [0066] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Auch die gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 832 969 erhältliche bleichverstärkende Wirkstoffkombination kann in den Mitteln eingesetzt werden. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

[0067] Zusätzlich zu den genannten Stoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, beispielsweise aus der Gruppe der Gerüststoffe, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Komplexbildner, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel,

40 UV-Absorber, optischen Aufheller, Antiredpositionsmittel, Farübertragungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Korrosionsinhibitoren, Phobier- und Imprägniermittel, Hydrotrope, Silikonöle sowie Quell- und Schiebefestmittel.

[0068] Die erfindungsgemäßen Mittel können Gerüststoffe enthalten. Es können dabei alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden, insbesondere also Zeolith, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

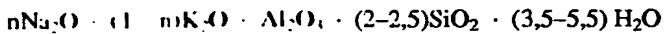
[0069] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

[0070] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über trocknung hervorgerufen werden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwascene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Be reiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compundierte amorphe Silikate und über trocknete röntgenamorphe Silikate.

[0071] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeo-

lith A und Vexler P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S. p. A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel

5



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung: Metimethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Die Zeolithe können auch als übergetrocknete Zeolithe mit geringeren Wassergehalten eingesetzt werden und eignen sich dann aufgrund ihrer Hygroskopizität zur Entfernung unerwünschter Restspuren an freiem Wasser.

10

[0072] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

15

[0073] Als Cobuilder brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die selbstverständlich auch der Viskositätsregulation dienen, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

20

[0074] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderem pH-Werts von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Weitere einsetzbare Säuerungsmittel sind bekannte pH-Regulatoren wie Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydrogensulfat.

25

[0075] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

30

[0076] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

35

[0077] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekulmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

40

[0078] Geeignete Polymere können auch Substanzen umfassen, die teilweise oder vollständig aus Einheiten aus Vinylalkohol oder dessen Derivaten bestehen.

45

[0079] Geeignet sind weiterhin copolymer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Malcinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als wässrige Lösung oder vorzugsweise als Pulver eingesetzt werden.

50

[0080] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B-0 727 448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

55

[0081] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomer-Einheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

60

[0082] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

65

[0083] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen. Weiterhin eignen sich Polyvinylpyrrolidone, Rizinusölderivate, Polyminderivate wie quaternisierte und/oder ethoxylierte Hexamethylendiamine.

70

[0084] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie

65

Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0085] Geeignet als organische Buildersubstanzen sind außerdem Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

[0086] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0087] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethyldiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethyldiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in US 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP-A-93/339 896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0088] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

[0089] Der Gehalt der erfundungsgemäßen Mittel an Gerüststoffen beträgt üblicherweise 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%. Bevorzugte nichtwässrige Flüssigwaschmittel enthalten als Gerüststoffe wasserlösliche Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Oligo- und Polycarboxylate, der Carbonate und der kristallinen und/oder amorphen Silikate. Unter diesen Verbindungen haben sich die Salze der Citronsäure als besonders geeignet erwiesen, wobei die Alkali- und hierunter insbesondere die Natriumsalze bevorzugt sind.

[0090] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden.

[0091] Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus latus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und β-Glucosidasen, die auch Cellobionasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0092] Die Enzyme können als Formkörper an Trägerstoffe adsorbiert oder gecoated eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0093] Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme, die empfindlich gegen Schwermetallionen sind, kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

[0094] Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugt Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder MgCl<sub>2</sub> in den erfundungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfundungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0095] Um den pH-Wert der erfundungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stoffmittel 2 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

[0096] Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Inhaltsstoffe waschaktiver Formulierungen zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. In die Gruppe der Komplexbildner fallen

beispielsweise die Alkalosalze der Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Abkömmlinge sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polyacrylate, Polymaleate und Polysulfonate. Weiterhin sind niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure oder Gluconsäure und ihre Salze geeignet. Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten flüssigen waschaktiven Formulierungen in Mengen von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 0,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

[0096] Farb- und Duftstoffe werden den erfundungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- oder Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Dufnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0097] Die Duftstoffe können direkt in die erfundungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0098] Um den ästhetischen Eindruck der erfundungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0099] Als Schauminhibitoren, die in den Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

[0100] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebauter Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

[0101] Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolestern, -alkylolamiden oder Fettsäureketonen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0102] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können Wasch- oder Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat. Die Begriffe antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfundungsgemäßen Lehre die fachhübsche Bedeutung, die beispielsweise von K. H. Wallhäuser in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung: Keimidentifizierung – Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart; New York: Thieme, 1995) wiedergegeben wird, wobei alle dort beschriebenen Substanzen mit antimikrobieller Wirkung eingesetzt werden können. Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoffacetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propyl-butyl-carbamid, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

[0103] Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Dihydracetsäure, o-Phe-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

nylphenol, N-Methylmorpholin-acetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decan-diyl)-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin) dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandimidamid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschl. den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexyl-biguanido-hexan)-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexane-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-alpha-methyl-,beta,-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>]-hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-di-n-propylether-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,4-dichlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexantetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-methylphenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-2,4,5-trichlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-alpha-(p-chlorophenyl)-ethyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>]-hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-vinylene-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-p-chlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-decan-tetrohydrochlorid, 1,12-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-phenyldiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-dodecantetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'-o-chlorophenylbiguanido-N<sub>5</sub>,N<sub>5</sub>)-hexan-tetrahydrochlorid, Etylen-bis-(1-tolyl biguanid), Etylen-bis-(p-tolyl biguanide), Etylen-bis-(3,5-dimethylphenyl biguanid), Etylen-bis-(p-tert-amylphenylbiguanid), Etylen-bis-(nonylphenylbiguanid), Etylen-bis-(phenylbiguanid), Etylen-bis-(N-butylphenylbiguanid), Etylen-bis (2,5-diethoxyphenylbiguanid), Etylen-bis (2,4-dimethylphenyl biguanid), Etylen-bis (odiphenylbiguanid), Etylen-bis (mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylen-bis-(phenylbiguanid), Trimethylen bis (o-tolylbiguanid), N-Butyl-trimethylene-bis-(phenyl biguanide) und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarcosinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluorooctanoate, Silicate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylenediamintetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrate, Benzoate, Glutarate, Monofluorophosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Wichtiger eignen sich halogenierte Xylo- und Kresolderivate, wie p-Chlormetakresol oder p-Chlor-meta-xylol, sowie natürliche antimikrobielle Wirkstoffe pflanzlicher Herkunft (z. B. aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, aber bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Coffein, Theobromin und Theophyllin sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/ oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/ oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

[0104] Die als antimikrobielle Wirkstoffe geeigneten quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) weisen die allgemeine Formel (R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>) N<sup>+</sup> X<sup>-</sup> auf, in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylreste, C<sub>7</sub>-C<sub>28</sub>-Aralkyreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z. B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

[0105] QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z. B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Etylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Ammen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Ammen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

[0106] Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl-C12-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-amonium-bromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammonium-chloride wie Di-n-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5), Didecyldi-methylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Diocetyl-dimethyl-ammoniumchloride, 1-Cetylpypyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazoliniodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

[0107] Benzalkoniumhalogenide und/oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat® ex Lonza, Marquat® ex Mason, Variquat® ex Witco/Sherex und Hyamine® ex Lonza, sowie Bardac® ex Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dowicide® und Dowicil® ex Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine® 1622 ex Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine® 10X ex Rohm & Haas, Cetylpypyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid ex Merrell Labs.

[0108] Die antimikrobiellen Wirkstoffe werden in Mengen von 0,0001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt.

[0109] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Formulierungen und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenyldiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C<sub>1-18</sub>-Alkanolen, insbesondere C<sub>10-18</sub>-Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autoxidation katalysierende Metallionen, wie z. B. Kupfer, zu komplexieren, wie EDTA, Nitritotriessigsäure etc. und ihre Mischungen. Eine große Zahl an Beispielen für solche Antioxidationsmittel ist in der DE 196 16 570 (BASF AG) zusammengefaßt – die dort genannten Antioxidantien können im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0110] Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküllanden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zutat zu den erfundungsgemäßen nichtwässrigen Flüssigwaschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

[0111] Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügels der behandelten Textilien können in den Formulierungen beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der waschaktiven Formulierungen durch ihre schaumminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

[0112] Die Mittel können UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit des sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast® H), in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocäsäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stibbenderivate wie sie beispielsweise in der EP 0728749 A beschrieben werden und kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzyliden-campher bzw. 3-Benzyliden-norcampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher, wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoësäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazon (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidendampfers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze. Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 197 12 033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talc), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflä-

chenbehandelt, d. h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z. B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

[0113] Die UV-Absorber werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

[0114] Optische Aufheller (sogenannte "Weištöner") können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettrstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbtön der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z. B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Weitere geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthsäureimide, Benzoxazol-, Benzoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%,

[0115] Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polycetylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierte Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymeren.

[0116] Das Mittel kann außerdem in einer bevorzugten Ausführungsform weitere gebräuchliche Verdickungsmittel und Anti-Absetzmittel sowie Viskositätsregulatoren enthalten.

[0117] Bevorzugte Flüssigwaschmittel sind strukturviskos, d. h. sie weisen als rheologische Eigenschaft eingangs beschriebenes pseudoplastisches oder thixotropes Fließen auf.

[0118] Das flüssige Mittel kann in seiner Viskosität den speziellen Anforderungen an unterschiedliche Anwendungsbereiche angepaßt werden. So lassen sich dünnflüssige und leichtbewegliche Mittel formulieren, aber auch dickerflüssige bis pastöse Mittel zum Waschen oder reinigen, die im Markt als Gele bezeichnet werden, sind herstellbar. Auch Mittel, die unter dem Einfluß der Schwerkraft nicht fließen, also nicht mehr gießbar sind und eine streich- bis schneidfähige Konsistenz aufweisen, lassen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung problemlos herstellen. Üblicherweise liegt die Viskosität der Mittel für eine Vielzahl von Anwendungsbereichen zwischen 500 und 50000 mPas, wobei Werte zwischen 1000 und 10000 mPas bevorzugt sind und Werte zwischen 3000 und 5000 mPas besonders bevorzugt sind ( $T = 20^\circ\text{C}$ , Scherrate:  $50 \text{ s}^{-1}$ ). Für Anwendungsgebiete, in denen eine nicht-gießbare Konsistenz gewünscht ist (beispielsweise Waschmittelpasten für automatische Dosierer in gewerblichen Waschmaschinen) kann eine wesentlich höherer Viskosität angezeigt sein dies kann bis hin zu formstabilen Massen führen, bei denen eine Viskosität im obigen Sinne nicht mehr sinnvoll angegeben werden kann.

[0119] Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltend aktivierte(s) Polyamidderivat(e), bei dem

- (a) in einem ersten Verfahrensschritt Polyamidderivat(e) durch mindestens einen Strukturaktivator, aktiviert werden, und die gegebenenfalls in einem von den Strukturaktivatoren verschiedenen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Tensid(e) dispergierten Polyamidderivat(e) mit den Strukturaktivatoren vermischt werden,
- (b) das in Verfahrensschritt (a) erhaltene Gemisch mit weiteren Waschmittelbestandteilen vermischt und gegebenenfalls vermahlen wird,
- (c) optional weitere Substanzen, vorzugsweise gegenüber Verfahrensschritt (b) sensible oder für Verfahrensschritt (b) unerwünschte Substanzen, zugegeben werden.

[0120] Schritt (a) wurde bereits als Verfahren zur Aktivierung der Polyamidderivate weiter oben ausführlich beschrieben. Vorzugsweise werden die Polyamidderivate in Schritt (a) in einem Teil des von den Strukturaktivatoren verschiedenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und/oder Tensid(e) dispergiert und die Dispersion nach der Aktivierung gegebenenfalls durch weitere Zugabe des von den Strukturaktivatoren verschiedenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und/oder Tensids in seiner Konsistenz verändert.

[0121] Als in den Verfahrensschritten (b) und (c) zugegebene weitere Waschmittelinhaltstoffe und Substanzen können sämtliche weiter oben aufgeführte Substanzen wie Tenside, Builder, Cobuilder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Lösungsmittel, Soil repellents, alkalische Salze, Schaumminhibitoren, Komplexbildner, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, UV-Absorber, Verdickungsmittel, Parfüme, Farbstoffe und weitere gebräuchliche Waschmittelzutaten eingesetzt werden.

[0122] Gegenüber Verfahrensschritt (b) sensible Substanzen sind beispielsweise Enzyme, die denaturiert werden können, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls gecoatete Materialien wie Percarbonat, die zersetzt werden können. In Verfahrensschritt (b) unerwünschte Substanzen sind beispielsweise Farbstoffe, Aufheller, Duftstoffe etc., die

# DE 100 16 424 A 1

z. B. zu einem erhöhten Aufwand bei der Anlagenreinigung im Falle eines Produktwechsels Anlaß geben.

[0123] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (b) ein Mahl- und/oder Zerkleinerungsprozeß, vorzugsweise in einer Ringspaltkugelmühle oder einem Walzenstuhl, durchgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Schritt (a) und Schritt (b), vorzugsweise die Schritte (a) bis (c), als Einstufenverfahren gleichzeitig ausgeführt.

5

[0124] Die erhaltenen Teilchen weisen vorteilhafterweise nach dem Mahl- und/oder Zerkleinerungsprozeß eine Größe von 1 bis 200 µm, vorzugsweise 5 bis 50 µm, insbesondere 10 bis 30 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter-Counter) auf.

[0125] Mittel, welche Polyamidderivat(e) enthalten, die nach diesem Verfahren aktiviert wurden, weisen verbesserte rheologische Eigenschaften, vorzugsweise gewünschtes pseudoplastisches oder thixotropes Fließen und verringerte Neigung zum Absinken der in der gelförmigen Phase dispergierten Feststoffpartikel auf.

10

## Beispiele

[0126] Zur Herstellung der Rezepturen sind zwei Schritte wesentlich: die Aktivierung des Polyamids und der Misch-, gegebenenfalls Mahlprozeß der Feststoffe.

15

[0127] Im ersten Verfahrensschritt wurde das Polyamidderivat mit einem Teil des Tensids und einem Strukturaktivator (Zusammensetzungen E1 bis E9 in Beispiel 1; Tabelle 1 und 2) vermischt, so daß eine Suspension erhalten wurde. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 zwei Mischungen V1 und V2 angegeben, die keinen Strukturaktivator enthielten.

20

## Beispiel 1

### Zusammensetzungen von Vorgemischenen

Tabelle 1

25

[0128] Die Mengengaben erfolgen in Gewichtsteilen, die Viskositätswerte werden in mPas angegeben.

	V1	V2	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Dehydol LS 5	475	-	475	-	-	-	-	-
Dehypón LS54	-	475	-	475	475	475	475	475
Thixatrol Plus	5	5	5	5	5	5	5	5
Propylencarbonat	-	-	20	20	-	-	-	-
Glycerincarbonat	-	-	-	-	20	-	-	-
Triacetin	-	-	-	-	-	20	-	-
Triethyl-citrat	-	-	-	-	-	-	20	-
Acetyl-triethyl-citrat	-	-	-	-	-	-	-	20
<b>Viskosität bei :</b>								
0,5 Upm	11300	9280	13400	11000	13200	21600	14800	18800
5 Upm	1980	1620	2280	1820	2200	3360	2500	3060
10 Upm	972	1100	1470	1180	1400	2080	1580	1920
20 Upm	690	800	945	825	970	1400	1050	1270
50 Upm	560	574	610	540	620	750	632	750

30

35

40

45

50

Triacetin® (Glycerintriacetat)

Dehydol® LS5 ex Cognis GmbH (C12-14 + 5EO)

55

Dehypón® LS54 ex Cognis GmbH (C12-14 + 5EO, 4 PO)

Thixatrol® Plus ex Rheox (Diamidwachsmischung)

60

65

Tabelle 2

Mengenangaben in Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Mischung

	E7	E8	E9
Dehydol LS5	65,0	66,5	---
Propylencarbonat	4,0	2,0	4,0
Dehypon LS54	30,0	31,0	95,0
Thixatrol Plus	1,0	0,5	1,0

[0129] Die Suspensionen wurden zur Aktivierung durch starke Schereinwirkung (20 min; 8000 U/min) in einem Ultra-Turrax und Kühlung mittels eines Thermostats (2°C) zur Quellung gebracht. Als Polyamidderivat wurde Thixatrol® Plus ex Rhcox, eingesetzt. Die Viskositätswerte in Tabelle 1 wurden mittels eines Brookfield RTV, 20°C, Spindel Nr. 2 mit den dort angegebenen Scherraten gemessen. Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen E1 bis E6 (Tabelle 1) zeigen ein deutlich ausgeprägteres Thixotropieverhalten als die Vergleichsbeispiele V1 und V2 ohne Strukturaktivator.

## Beispiel 2

## Nichtwässrige Flüssigwaschmittel

[0130] Die nichtwässrigen Flüssigwaschmittel E10 bis E12 wurden folgendermaßen hergestellt. Suspensionen aus Tensid, Strukturaktivator und Polyamidcrivat, wie beispielwicse die Mischungen E7 bis E9 aus Tabcllc 2 wurden durch starke Scherung aktiviert. In einem zweiten Verfahrensschritt wurde die Stammpaste mit weiteren Rezepturbestandteilen und gegebenenfalls mit weiterem Tensid vermischt.

[0131] In einem dritten Schritt wurden schließlich Enzyme und Bleichaktivator eingerührt.  
[0132] Die durch diesen Prozeß erhaltenen Mittel (Tabelle 3) zeichneten sich aufgrund der Stabilisierung durch das aktivierte Polyamidderivat durch hervorragende physikalische Eigenschaften wie Lagerstabilität der Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme und verringerte Neigung zum Absinken der in der gelförmigen Phase dispergierten Feststoffpartikel auf.

## Tabelle 3

## Rezepturen für nichtwässrige Flüssigwaschmittel

[0133] Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent und beziehen sich auf gesamte Mischung.

45

50

55

60

65

	E10	E11	E12
Alkylbenzolsulfonat-Pulver	--	--	20,0
Dehydol LT7	--	--	35,0
Dehydol LS5	50,17	38,04	--
Dehypón LS54	23,16	17,73	21,85
Propylencarbonat	3,09	1,14	0,92
Thixatrol Plus	0,77	0,29	0,23
Natriumperborat-Monohydrat	15	15	--
Tetraacetylethyldiamin	--	5,0	--
Trinatriumcitrat (wasserfrei)	--	15,0	10,0
Sokalan CP5-Pulver	3,20	3,2	5,2
Komplexbildner	1,0	1,0	1,2
Optischer Aufheller	0,1	0,1	0,1
Entschäumer	0,5	0,5	0,5
Enzyme	2,0	2,0	2,0
Parfüm	1,0	1,0	1,0
Salze	ad 100	ad 100	ad 100

Sokalan® CP5-Pulver ex BASF: Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Natrium-Salz (30:70)

Dehydol® LT7 ex Cognis GmbH: C12-18-Fettalkohol+7-EO

## Patentansprüche

1. Verwendung von Polyamidderivaten, die durch einen oder mehrere Strukturaktivatoren, aktiviert sind, als rheologisches Additiv in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln und anderen fluiden bis hochviskosen Medien wie Kosmetika, Klebstoffen, Email, Wachsen, Lackentfernern, Ölbohrfluiden, Fetten und Tinten zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften des Mediums oder zur Verhinderung des Absinkens von im Medium dispergierten Feststoffpartikeln.
2. Verwendung von Polyamidderivaten, die durch einen oder mehrere Strukturaktivatoren, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten, aktiviert sind, als rheologisches Additiv in flüssigen bis hochviskosen Polyesterharzen, Epoxidharzen, Dichtstoffen, Farben und Lacken.
3. Verwendung von Polyamidderivaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidderivate durch flüssige Carbonsäure- und Kohlensäurederivate, bei denen das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff pro Strukturaktivatormolekül im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt von 3 : 2 bis 2 : 5 und insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 2 liegt, aktiviert werden.
4. Verwendung von Polyamidderivaten nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidderivate durch TriethylacetylCitrat, TriethylCitrat, Ethylenglycoldiacetat, Glycerintriacetat, Propylencarbonat und Glycerincarbonat, sowie beliebige Mischungen hiervon, aktiviert werden.
5. Verwendung von Polyamidderivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Strukturaktivatoren zu Polyamidderivat von 500 : 1 bis 1 : 500, bevorzugt von 50 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10, beträgt.
6. Verwendung von Polyamidderivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aktivierte Polyamidderivate in nichtwässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden.
7. Aktivierte Polyamidderivate, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidderivate durch Strukturaktivatoren, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten, aktiviert

werden.

8. Aktivierte Polyamidderivate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidderivate durch flüssige Carbonsäure- und Kohlensäurederivate, bei denen das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff pro Strukturaktivatormolekül im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt von 3 : 2 bis 2 : 5 und insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 2 liegt, aktiviert werden.

9. Aktivierte Polyamidderivate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidderivate durch Triethylacetylcitrat, Triethylcitrat, Ethylenglycoldiacetat, Glycerintriacetat, Propylencarbonat und Glycerincarbonat, sowie beliebige Mischungen hiervon, aktiviert werden.

10. Aktivierte Polyamidderivate nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Strukturaktivatoren zu Polyamidderivat von 500 : 1 bis 1 : 500, bevorzugt von 50 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10, beträgt.

15. Verfahren zur Herstellung von aktivierte Polyamidderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidderivate durch Strukturaktivatoren, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäurederivate und der organischen Kohlensäureester sowie beliebige Mischungen dieser mit sich selbst und weiteren Aktivatoren aus der Gruppe der flüssigen Alkohole und Aromaten, aktiviert werden, wobei die gegebenenfalls in einem von den Strukturaktivatoren verschiedenen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Tensiden dispergierten Polyamidderivate mit den Strukturaktivatoren unter Scherung, vorzugsweise in einem hochdispergierenden Gerät mit starker Scherwirkung, vermischt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Strukturaktivatoren zu Polyamidderivat von 500 : 1 bis 1 : 500, bevorzugt von 50 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als von den Strukturaktivatoren verschiedene Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische nichtionische Tenside, insbesondere ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole, und/oder organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls anionische Tenside, kationische Tenside, Amphotenside und/oder weitere Waschmittelbestandteile eingesetzt werden.

30. 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Tenside C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoholalkoxylate, vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkoholalkoxylate, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoholalkoxylate, mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 2 und 10, insbesondere zwischen 3 und 8, und/oder einem Propoxylierungsgrad zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 6, insbesondere zwischen 1, 5 und 5, verwendet werden.

35. 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzten Tenside in Mengen bis 99 Gew.-%, vorzugsweise bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 98 Gew.-% und insbesondere 50 Gew.-% bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Mischung, vorliegen.

40. 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzten sonstigen Lösungsmittel, die keine Strukturaktivatoren und keine flüssigen Tenside sind, in Mengen bis 90 Gew.-%, vorzugsweise bis 50 Gew.-% und insbesondere bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Mischung, vorliegen.

45. 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß  
 (a) die Komponenten der Mischung in einem Rührbehälter vermischt werden und  
 (b) die Mischung mit einem oder mehreren Zahnscheibenrührern oder mit einem oder mehreren Rotor-Stator-Rührern stark gescherzt wird und/oder  
 (c) die Mischung in einer Dispergiermaschine oder einer Kugelmühle stark gescherzt wird.

50. 18. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend aktivierte Polyamidderivate.

19. Mittel nach Anspruch 18, enthaltend aktivierte Polyamidderivate nach einem der Ansprüche 7 bis 10.

55. 20. Mittel nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel Polyamidderivate in Mengen von bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

21. Mittel nach einem der Ansprüche 18 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel nichtwäbrig sind.

60. 22. Mittel nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel organische Lösungsmittel enthalten, in Mengen bis 90 Gew.-%, vorzugsweise bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 70 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

65. 23. Mittel nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel Tenside, vorzugsweise anionische Tenside, kationische Tenside, Amphotenside und/oder nichtionische Tenside, insbesondere ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole, in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 98 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 85 Gew.-% und insbesondere von 15 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

24. Mittel nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel Bleichmittel und gegebenenfalls weitere Waschmittelbestandteile wie z. B. Bleichaktivatoren und Enzyme enthalten.

25. Mittel nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel thixotropes oder pseudoplastisches Fließverhalten zeigen.

26. Verfahren zur Herstellung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln nach einem der Ansprüche 18 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) in einem ersten Verfahrensschritt Polyamidderivate gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17 aktiviert werden,
- (b) das in Verfahrensschritt (a) erhaltene Gemisch mit weiteren Waschmittelbestandteilen vermischt und gegebenenfalls vermahlen wird,
- (c) optional weitere Substanzen, vorzugsweise gegenüber Verfahrensschritt (b) sensible oder für Verfahrensschritt (b) unerwünschte Substanzen, zugegeben werden.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (a) und Schritt (b), vorzugsweise die Schritte

# DE 100 16 424 A 1

(a) bis (c), als Einstufenverfahren gleichzeitig ausgeführt werden.

28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidderivate in Schritt (a) in einem Teil des von den Strukturaktivatoren verschiedenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und/oder Tensids dispergiert werden und die Dispersion nach der Aktivierung durch weitere Zugabe des von den Strukturaktivatoren verschiedenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und/oder Tensids in seiner Konsistenz verändert wird.

5

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) ein Mahl- und/oder Zerkleinerungsprozeß, vorzugsweise in einer Ringspaltkugelmühle oder einem Walzenstuhl, durchgeführt wird und die erhaltenen Teilchen nach dem Mahl- und/oder Zerkleinerungsprozeß vorzugsweise eine Größe von 1 bis 200 µm, besonders bevorzugt 5 bis 50 µm, insbesondere 10 bis 30 µm aufweisen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**